

## ХИМИЯ

УДК 543.554.6

Е. М. РАХМАНЬКО<sup>1</sup>, Н. Н. СЛЕПЦОВА<sup>1</sup>, академик А. Р. ЦЫГАНОВ<sup>2</sup>**КАДМИЕВЫЕ ФУНКЦИИ ПЛЕНОЧНЫХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ  
НА ОСНОВЕ ТРИНОНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ ТЕТРАХЛОРОКАДМИАТА  
И ТЕТРАИОДОКАДМИАТА**<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск<sup>2</sup>Институт природопользования НАН Беларуси, Минск

Поступило 23.10.2013

За последних несколько десятков лет разработан целый ряд пленочных ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) на анионные комплексы металлов, которые лишены основных недостатков уже существующих катионселективных электродов. К важнейшим из них относятся электроды на роданидные комплексы цинка (II) и кобальта (II), цианидные комплексы золота (I, II) и серебра (I), а также галогенидные комплексы ртути (II), свинца (II), висмута (III), таллия (III), палладия (II), в том числе и кадмия (II), причем среди последних лучшие аналитические параметры наблюдаются у электродов на иодидные анионные комплексы. В настоящее время наиболее изученным пленочным ИСЭ на галогенидные комплексы кадмия является  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -селективный электрод (СЭ) [1; 2] на основе тринонилоктадециламмония тетрабромокадмиата, отличающийся низким пределом обнаружения (НПО), высокой селективностью и воспроизводимостью мембранного потенциала в течение времени, а также длительным временем эксплуатации. Кроме того, электрод обладает обратимым откликом на бромид ионы, что в аналитическом плане делает его перспективным для определения не только следовых количеств кадмия, но и бромид ионов. Данные же о функционировании кадмийхлоридного и кадмийиодидного СЭ носят отрывочный характер. Таким образом, в настоящей работе предложены кадмийгалогенидные электроды на основе высокогидрофобных комплексов  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ , исследованы характеристики электродов и показано негативное влияние молекулярной экстракции нейтральных комплексов кадмия на их функционирование.

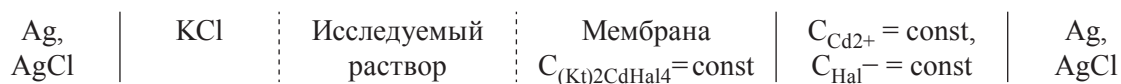
**Экспериментальная часть.** В работе использовали иодид калия, хлорид калия, 2-водный ацетат кадмия и аскорбиновую кислоту марок не ниже ч. д. а., поливинилхлорид (ПВХ) Fluka A. G., технический тетрагидрофуран (ТГФ), который очищали по методике [3]. В качестве пластификаторов мембран ИСЭ использовали: дибутил- (ДБФ), диоктил- (ДОФ) и дидецилфталаты (ДДФ), о-нитрофенилдециловый (о-НФДЭ) и о-нитрофенилоктиловый (о-НФОЭ) эфиры, а также  $\alpha$ -бромнафталин ( $\alpha$ -БН) марки ч. д. а. Контроль на содержание примесей кислотного характера в пластификаторах, ПВХ и ТГФ осуществляли по методикам [4; 5]. В качестве ионообменника использовали иодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА), синтезированный путем ступенчатого алкилирования октадециламина иодистым нонилом по методике [6] и очищенный от примесей аминного характера в экстракционной системе вода–ацетонитрил–октан [7]. Содержание основного вещества и примесей аминов в образце ЧАС контролировали по методикам [8; 9] и по результатам анализа составили 98,5 % и не более 0,03 % соответственно.

Пленочные мембраны изготавливали по стандартной методике [10], с содержанием электроноактивного вещества (ЭАВ)  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Из полученной пленки вырезали диски (3 шт.) диаметром 10–12 мм и приклеивали к цилиндрическим торцам поливинилхлоридных трубок с помощью клеевой композиции ПВХ в ТГФ (1 г ПВХ в 10 мл ТГФ). В качестве внутреннего раствора

сравнения для ИСЭ использовали раствор, содержащий  $1 \cdot 10^{-3}$  М ионов кадмия на фоне ионов лигандов:  $6 \cdot 10^{-2}$  М Г-ионов с добавлением  $1 \cdot 10^{-2}$  М аскорбиновой кислоты и 0,37 М СГ-ионов [2]. Перевод мембран в электродноактивную форму (ЭАФ) осуществляли путем их вымачивания во внутреннем растворе сравнения в течение 3 суток.

Калибровка электродов производилась следующим образом: в исходный раствор ацетата кадмия (0,3 М) погружали пару электродов и отмечали исходный потенциал. Последовательно разбавляли раствор фоновым раствором ионов лигандов (KI или KCl) в 2 раза, измеряя значение потенциала после каждого разбавления. Электродную функцию снимали до тех пор, пока она не выходила на плато (значения потенциала двух соседних измерений отличались менее чем на 2 мВ). Фоновые растворы ионов лигандов, содержащих  $1 \cdot 10^{-2}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 0,1; 0,3; 0,6; 1 М KI и KCl изготавливали путем растворения точных навесок ( $\pm 0,0002$  г) их солей в дистиллированной воде. Дополнительно для предотвращения окисления Г-ионов в фоновые растворы KI вносили аскорбиновую кислоту ( $1 \cdot 10^{-2}$  М). Исходные растворы ацетата кадмия (0,3 М) изготавливали растворением навески его кристаллогидрата, взятого с точностью ( $\pm 0,0002$  г) соответствующим фоновым раствором KI или KCl.

Для измерения мембранных потенциалов ( $E$ ) ИСЭ использовали электрохимическую ячейку с переносом при постоянной температуре  $20 \pm 5$  °С.



Измерения производили на иономере лабораторном И-160.1МП при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ММ-5. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ, заполненный 1 М раствором хлорида калия.

По результатам измерений строили электродные функции (ЭФ) –  $E$  от  $-\lg C(Cd^{2+})_{\text{общ}}$ . Нижний предел обнаружения (НПО) электрода рассчитывали как значение общей концентрации ионов кадмия, полученной проецированием на ось абсцисс точки пересечения экстраполированных линейных участков ЭФ, а значение наклона (крутизны) ЭФ – как тангенс угла, образующегося при пересечении экстраполированного линейного участка с осью абсцисс [11].

**Результаты и их обсуждение.** Графически полученные и статистически обработанные экспериментальные характеристики ИСЭ представлены в табл. 1 и на рис. 1 ( $n$  – количество опытов,  $P$  – доверительный интервал, равный 0,95).

Т а б л и ц а 1. Аналитические характеристики  $[CdCl_4]^{2-}$ - и  $[CdI_4]^{2-}$ -СЭ (пластификатор –  $\alpha$ -БН;  $n = 6$ ,  $P = 0,95$ )

Фон $[Hal^-]$ , моль/л	Наклон, мВ	НПО $\cdot 10^6$ , моль/л	Линейный интервал/по- тенциальная яма, моль/л	Наклон, мВ	НПО $\cdot 10^6$ , моль/л	Линейный интервал/потен- циальная яма, моль/л
$[CdCl_4]^{2-}$ -СЭ				$[CdI_4]^{2-}$ -СЭ		
$1 \cdot 10^{-2}$	20	$20,0 \pm 1,0$	$2 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-5}$ $6 \cdot 10^{-3}$	27–28	$0,90 \pm 0,01$	$1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-5}$ $4 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-2}$	24–25	$11,0 \pm 1,0$	$4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-2}$	30–31	$1,0 \pm 0,1$	$2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-2}$
0,1	25–26	$7,7 \pm 0,4$	$8 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-2}$	30–31	$1,2 \pm 0,1$	$2 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-2}$
0,3	26–27	$5,1 \pm 0,2$	$2 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-5}$ $6 \cdot 10^{-2}$	29	$1,3 \pm 0,1$	$2,5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ 0,1
0,6	27	$4,9 \pm 0,3$	$3 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-5}$ $9 \cdot 10^{-2}$	29	$2,2 \pm 0,1$	$1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-5}$ 0,3
1,0	27–28	$5,8 \pm 0,2$	$2 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-5}$ 0,2	29	$8,5 \pm 0,1$	$1,5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ 0,5
3,0	27–28	$6,6 \pm 0,2$	$8 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-5}$ 0,2	–	–	–

Анализ вида ЭФ (рис. 1) и аналитических характеристик СЭ (табл. 1) показал, что кадмиевые функции электродов имеют нернстовскую область чувствительности (линейный интервал) в широком интервале концентраций ионов кадмия. Ширина и смещение линейного интервала

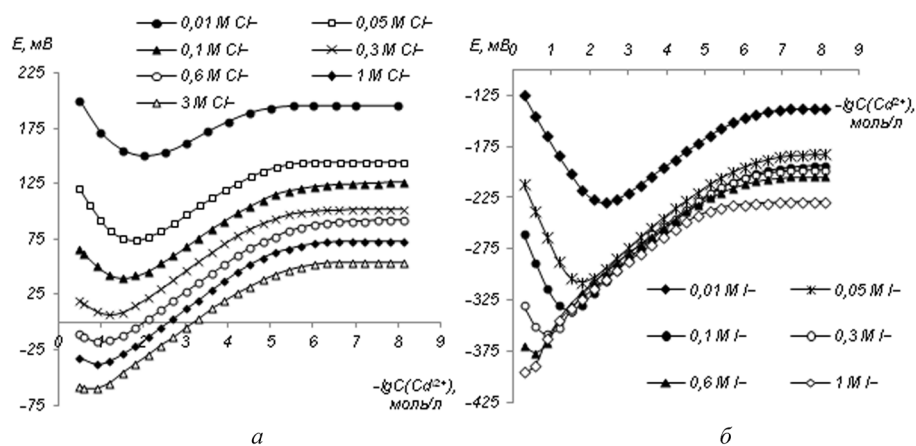


Рис. 1. Кадмиевые функции: а –  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -СЭ; б –  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ

в сторону высоких концентраций ионов кадмия зависит от концентрации ионов лигандов. Рост фона не однозначно влияет на ширину линейного интервала СЭ. Так, для  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -СЭ рост  $\text{Cl}^-$ -ионов приводит к увеличению ширины линейного интервала до практически постоянного значения, для  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ рост концентрации  $\text{I}^-$ -ионов, напротив, приводит как к увеличению, так и к уменьшению его ширины. Максимальный линейный интервал наблюдается для области 0,3–0,6 М фона  $\text{I}^-$ -ионов. В области низких концентраций ионов кадмия ( $n \cdot 10^{-7}$  и ниже) все электроды утрачивают электродную функцию. Наклоны кадмиевых функций свидетельствуют о том, что ЭАФ СЭ является двухзарядный анионный комплекс кадмия, что в свою очередь не противоречит результатам анионообменной экстракции кадмия ЧАС из галогенидных сред [12]. Наличие «потенциальных ям» (минимумов ЭФ), положение которых смещается в сторону увеличения общей концентрации ионов кадмия при росте фона. НПО СЭ при росте фона лигандов проходит через минимум, который наблюдается при 0,3–0,6 М фоне  $\text{Cl}^-$ -ионов и при  $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  М фоне  $\text{I}^-$ -ионов, что хорошо согласуется с имеющимися данными теоретических расчетов оптимальной (концентрация фона, при которой наблюдается минимальное значение НПО электрода) концентрации фона, приведенными в [2].

Теоретически все вышесказанное можно объяснить соответствующим изменением равновесных концентраций потенциалопределяющих  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов в зависимости от общей концентрации ионов кадмия в растворе (рис. 2). Расчет зависимостей представленных на рис. 2 осуществлялся в системе компьютерной алгебры (СКА) Mathematica 6.0 по уравнениям

$$b_1 = [\text{CdHal}^+] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-], \quad (1)$$

$$b_2 = [\text{CdHal}_2] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-]^2, \quad (2)$$

$$b_3 = [\text{CdHal}_3^-] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-]^3, \quad (3)$$

$$b_4 = [\text{CdHal}_4^{2-}] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-]^4, \quad (4)$$

$$b_5 = [\text{CdHal}_5^{3-}] / [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Hal}^-]^5, \quad (5)$$

$$C_{\text{Cd}}^{\text{общ}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdHal}^+] + [\text{CdHal}_2] + [\text{CdHal}_3^-] + [\text{CdHal}_4^{2-}] + [\text{CdHal}_5^{3-}], \quad (6)$$

$$C_{\text{Hal}}^{\text{общ}} = [\text{Hal}^-] + [\text{CdHal}^+] + 2[\text{CdHal}_2] + 3[\text{CdHal}_3^-] + 4[\text{CdHal}_4^{2-}] + 5[\text{CdHal}_5^{3-}], \quad (7)$$

где  $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$  – полные константы устойчивости галогенидных комплексов кадмия [13];  $[\text{Cd}^{2+}]$ ,  $[\text{Hal}^-]$ ,  $[\text{CdHal}^+]$ ,  $[\text{CdHal}_2]$ ,  $[\text{CdHal}_3^-]$ ,  $[\text{CdHal}_4^{2-}]$ ,  $[\text{CdHal}_5^{3-}]$  – равновесные концентрации частиц, участвующих в процессе комплексообразования анионных комплексов кадмия в галогенидных растворах;  $C_{\text{Cd}}^{\text{общ}}$ ,  $C_{\text{Hal}}^{\text{общ}}$  – общие концентрации  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hal}^-$ -ионов.

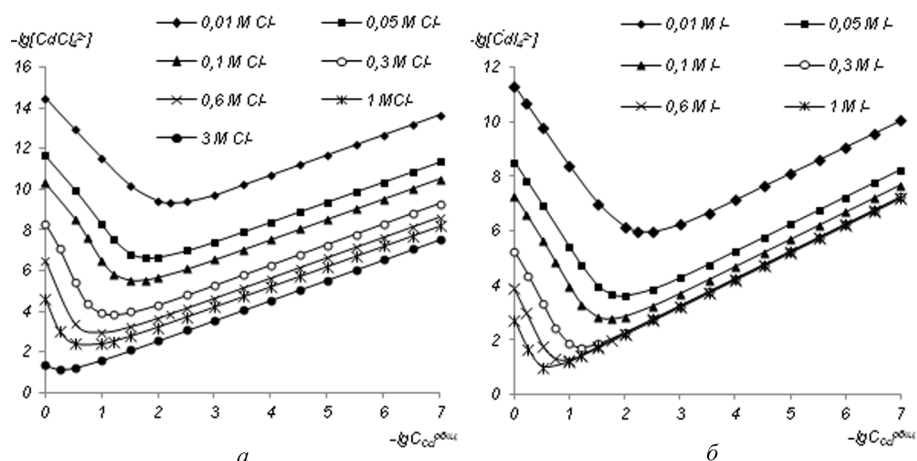


Рис. 2. Билогарифмические зависимости равновесных концентраций: а –  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -ионов; б –  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов от общей концентрации  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов

Основное допущение при выводе уравнений (1)–(7) – равенство концентраций и активностей всех частиц.

На рис. 2 видно, что рост общей концентрации ионов кадмия в растворе приводит как к увеличению, так и к уменьшению равновесных концентраций потенциалоопределяющих  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов. Наблюдаемые минимумы соответствуют их максимальным концентрациям, а их расположение и смещение в область более высоких концентраций кадмия происходит непосредственно за счет роста фона. Следовательно, наличие «потенциальных ям» связано с нехваткой свободных ионов лигандов для увеличения концентрации  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов при общем росте кадмия. Увеличение же концентрации фона приводит к росту как концентрации  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -, так и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов, причем концентрация последних на несколько порядков выше. Следовательно, рост наклона (чувствительность СЭ), смещение мембранного потенциала в отрицательную область, падение НПО обусловлены ростом концентрации потенциалоопределяющих ионов. При концентрациях фона (0,3–1,0 М) рост концентрации  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов замедляется, достигая практически постоянного значения. Дальнейшее же падение мембранного потенциала может быть связано с мешающим влиянием несвязанных Г-ионов. В свою очередь, с ростом этих, с одной стороны, комплексообразующих, а с другой стороны, конкурирующих ионов, которые так же как и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионы обладают высоким сродством к фазе мембраны, за счет большого размера и низкой плотности заряда, связан наблюдаемый рост НПО СЭ в области высоких концентраций ионов лигандов (табл. 1). Так как Г-ионы более гидрофобны, чем  $\text{Cl}^-$ -ионы, то влияние роста фона на НПО должно усиливаться при переходе от хлорид к иодид ионам, что не противоречит экспериментальным результатам.

Концентрации ионов кадмия, при которых наблюдаются минимумы билогарифмической зависимости (рис. 2, а), хорошо согласуются с расположением «потенциальных ям» кадмиевых функций  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -СЭ (рис. 1, а). Однако, для  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ такой согласованности не наблюдается, кроме того, область низких фоновых концентраций ( $5 \cdot 10^{-2}$ –0,1 М) характеризуется несколько аномальным наклоном в 30–31 мВ, который при дальнейшем росте фона падает до постоянного значения в 29 мВ. По-видимому, причиной данной несогласованности является рост концентрации других комплексных форм кадмия. Экстракция анионных комплексов кадмия может осуществляться как высшей ЧАС, так и пластификатором. Согласно имеющимся результатам по анионообменной экстракции галогенидных комплексов кадмия, которые были приведены и описаны в [12] кадмий экстрагируется ТНОДА из галогенидных растворов только в виде ионного ассоциата следующего состава  $(\text{ТНОДА})_2\text{CdHal}_4$ . Следовательно, наиболее вероятной причиной видимых несоответствий является молекулярная экстракция нейтрального координационно ненасыщенного комплекса кадмия  $\text{CdI}_2$  пластификатором за счет наличия в его структуре электронодонорных групп. На практике процесс молекулярной экстракции  $\text{CdI}_2$  пластификатором может негативно отразиться на точности определения кадмия и НПО СЭ за счет сокращения общей

концентрации кадмия и соответственно  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов как в растворе, так и в фазе мембраны. Влияние молекулярной экстракции может быть также объяснено соответствующим изменением равновесной концентрации  $\text{CdI}_2$  в зависимости от общей концентрации кадмия в растворе (рис. 3). Расчет равновесной концентрации  $\text{CdI}_2$  осуществлялся по (1)–(7) в SKA Mathematica 6.0.

На рис. 3 видно, что независимо от концентрации фона при общем росте кадмия концентрация  $\text{CdI}_2$  проходит через минимум (максимальная концентрация  $\text{CdI}_2$  в растворе при фиксированном фоне) аналогично концентрации  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов. Расположение минимумов ЭФ и их смещение при росте фона соответствует более высоким концентрациям  $\text{CdI}_2$  и находятся при более высоких концентрациях кадмия, чем это наблюдалось для  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов. Кроме того, значения экспериментально рассчитанных концентраций кадмия, при которых наблюдались «потенциальные ямы» (табл. 1) хорошо согласуются со значениями концентраций кадмия, для которых наблюдаются максимумы концентраций  $\text{CdI}_2$ . Следовательно, расположение «потенциальных ям» экспериментальных ЭФ и их смещение при росте фона в область более высоких концентраций кадмия полностью определяется не максимальной концентрацией потенциалопределяющих  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов, а максимальной концентрацией  $\text{CdI}_2$ .

Причиной наблюдаемого роста наклона экспериментальной кадмиевой функции  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ в области низких фоновых концентраций ( $1 \cdot 10^{-2}$ –0,1 М) является преобладание концентрации  $\text{CdI}_2$  над концентрацией потенциалопределяющих ионов (1–2 порядка). При более высоком фоне 0,3–1,0 М Г-ионов концентрация  $\text{CdI}_2$  стремительно падает в отличие от концентрации  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -ионов, поэтому влияние экстракции в этой области должно быть минимальное, что подтверждается экспериментальными результатами.

В подтверждение сделанным выводам о влиянии нейтрального комплекса на функционирование  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ в настоящей работе было изучено влияние молекулярной экстракции на аналитические параметры  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ, пластифицированных другими соединениями (о-НФДЭ, о-НФОЭ, ДДФ, ДОФ, ДБФ). Обработанные экспериментальные результаты представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Влияние природы пластификатора на НПО  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ на основе ТНОДА, ЭАВ =  $1 \cdot 10^{-2}$  М ( $n = 6$ ,  $P = 0,95$ )

Фон $[\text{I}^-]$ , моль/л	НПО $\cdot 10^6$ , моль/л				
	о-НФДЭ	о-НФОЭ	ДДФ	ДОФ	ДБФ
$1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$
$5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$
0,1	$1,3 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
0,3	$1,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
0,6	$2,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,2$
1,0	$8,9 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,2$	$11,0 \pm 1,0$	$12,0 \pm 2,0$	$12,0 \pm 1,0$
Фон $[\text{Cl}^-]$ , моль/л	НПО $\cdot 10^6$ , моль/л				
	о-НФДЭ	о-НФОЭ	ДДФ	ДОФ	ДБФ
$1 \cdot 10^{-2}$	$22,0 \pm 2,0$	$23,0 \pm 2,0$	$25,0 \pm 2,0$	$26,0 \pm 1,0$	$27,0 \pm 2,0$
$5 \cdot 10^{-2}$	$11,0 \pm 1,0$	$14,0 \pm 1,0$	$14,0 \pm 2,0$	$15,0 \pm 1,0$	$16,0 \pm 1,0$
0,1	$8,1 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,2$	$11,0 \pm 1,0$
0,3	$5,7 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,3$
0,6	$5,2 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$
1,0	$6,2 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,1$
3,0	$7,2 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,1$

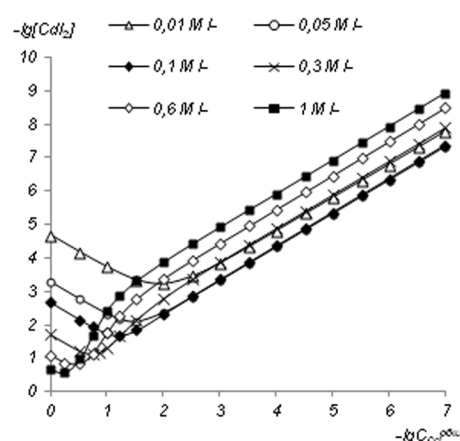


Рис. 3. Билогарифмическая зависимость равновесной концентрации  $[\text{CdI}_2]$  от общей концентрации  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов



Из табл. 2 видно, что в следующем ряду пластификаторов ДБФ > ДОФ ≥ ДДФ > о-НФОЭ ≥ о-НФДЭ > α-БН прослеживаются общие закономерности для всех аналитических характеристик  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ - и  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ независимо от концентрации фона ионов лигандов. Наблюдается уменьшение наклона и рост как ширины линейного интервала, так и НПО. Так, для  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ в области максимального влияния молекулярной экстракции ( $1 \cdot 10^{-2}$ –0,1 М Г-ионов) наклон падает от 37 до 31 мВ, значительно растет ширина линейного интервала и НПО. В области же высоких концентраций фона (0,3–1,0 М Г-ионов) наклон практически постоянен и колеблется от 29 до 30 мВ, а рост ширины линейного интервала и НПО происходит менее стремительно. Расположение «потенциальных ям» не зависит от природы пластификатора. Для  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ -СЭ изменения всех аналитических характеристик в ряду пластификаторов происходит не так заметно, что не противоречит сделанным в настоящей работе предположениям.

**Заключение.** Таким образом, в работе подробно изучен вид кадмиевой функции СЭ на хлоридные и иодидные комплексы кадмия в широком концентрационном диапазоне ионов лигандов. Обнаружено наличие «потенциальных ям» для кадмиевых функций при увеличении общей концентрации ионов кадмия, а также их смещение при увеличении фона ионов лигандов. Показано, что причиной наблюдаемых эффектов является снижение концентрации ЭАФ при возрастании общей концентрации ионов кадмия. Установлена причина двоякого поведения НПО при росте фона – уменьшение концентрации ЭАФ в фазе мембраны в связи с ростом концентрации свободных ионов лигандов. Обнаружено сильное влияние нейтрального иодидного комплекса кадмия на функционирование  $[\text{CdI}_4]^{2-}$ -СЭ. Изучено влияние природы пластификатора на электродные характеристики СЭ и осуществлен выбор наиболее инертного по отношению к  $\text{CdNaI}_2$  пластификатора (α-БН) для дальнейшего изучения этих электродов.

## Литература

1. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Цвирко Г. А., Гулевич А. Л. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42, № 2. С. 277–280.
2. Цвирко Г. А. Применение высших моно- и бис-четвертичных аммониевых солей для экстракционно-фотометрического и ионометрического определения кадмия, висмута, свинца: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1993. С. 141.
3. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б. Кейла, Л. Д. Бергельсона; пер. с чешск. В. А. Вавера, Ц. А. Егорова, А. Н. Ушакова. М., 1966. С. 752.
4. Жилко В. В., Рахманько Е. М., Петров А. Ю. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 13–16.
5. Рахманько Е. М., Жилко В. В., Егоров В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 4. С. 32–35.
6. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 944.
7. Лецев С. М., Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М. // Докл. АН БССР. 1978. Т. 22, № 11. С. 1006–1009.
8. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 11. С. 2213–2217.
9. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Лецев С. М. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 11. С. 2244–2247.
10. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л., 1980. С. 240.
11. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / пер. с англ. А. Ф. Жукова и др.; под ред. О. М. Петрухина. М., 1985. С. 280.
12. Цыганов А. Р., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 6. С. 1547–1550.
13. Турье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989. С. 448.

E. M. RAKHMANKO, N. N. SLEPTSOVA, A. R. TSYGANOV

megalania86@yandex.ru

## CADMIUM FUNCTIONS OF FILM ION-SELECTIVE ELECTRODES BASED ON TRIANONIOCTADECYLAMMONIUM TETRACHLOROCADMIUM AND TETRAIODOCADMIUM

### Summary

The potentiometric response characteristics of film selective electrodes based on trianonioctadecylammonium tetrachlorocadmium and tetraiodocadmium in a wide concentration range of ligand ions (from  $1 \cdot 10^{-2}$  to 3 M) have been investigated. The influence of the plasticizer nature on functioning cadmium halide electrodes has been studied. It has been established that the membranes of electrodes plasticized of α-bromo naphthalene have the most suitable response characteristics.